

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

BEST AVAILABLE COPY

REC'D 08 SEP 2003

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

BEST AVAILABLE COPY

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 JAN. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

INPI
N° 11354*02


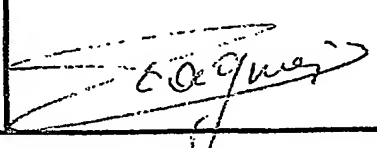
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 08 540 27 / 010201

| | | | |
|--|----------------------|---|--|
| REMAISE DES PIÈCES DATE 28 JUN 2002 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0208160 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 28 JUN 2002 PAR L'INPI | | 2 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Département Brevets 1 et 4 avenue Bois Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX | |
| Vos références pour ce dossier (facultatif) FB/CS | | | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie | | <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale | | N° _____ Date _____ | |
| ou demande de certificat d'utilité initiale | | N° _____ Date _____ | |
| Transformation d'une demande de brevet européen | | <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ | |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DE COMPOSES POLYINSATURES EN COMPOSES MONOINSATURES UTILISANT UN CATALYSEUR HOMOGENE | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) | | <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique | |
| Nom ou dénomination sociale | | INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | Organisme Professionnel | |
| N° SIREN | | _____ | |
| Code APE-NAF | | _____ | |
| Domicile ou siège | Rue | 1 et 4 avenue Bois Préau | |
| | Code postal et ville | 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX | |
| | Pays | FRANCE | |
| Nationalité | | FRANCAISE | |
| N° de téléphone (facultatif) | | 01.47.52.62.72 N° de télécopie (facultatif) 01.47.52.70.03 | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |
| <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | | | |

Remplir impérativement la 2^{ème} page

| | | | |
|---|----------------------|---|---|
| REMISE DES PIÈCES DATE 28 JUIN 2002 LIEU CP N° D'ENREGISTREMENT 0208160 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI | DB 540 C V / 010501 |
| Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i> | | FB/CS | |
| 6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i> | | | |
| Nom | | | |
| Prénom | | | |
| Cabinet ou Société | | | |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> | |
| | Pays | | |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i> | | | |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i> | | | |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i> | | | |
| 7 INVENTEUR (S) | | Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques | |
| Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | |
| Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i> | | Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG</i> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) | | INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  |

La présente invention concerne l'hydrogénation des composés dioléfiniques en composés monooléfiniques.

Elle a pour objet une composition catalytique d'hydrogénation, sélective en phase liquide homogène pour la transformation des hydrocarbures insaturés par exemple de type dioléfiniques en hydrocarbures monooléfiniques.

L'invention a également pour objet la préparation d'une telle composition catalytique.

Un autre objet de l'invention est un procédé pour l'hydrogénation de composés insaturés utilisant une de ces compositions catalytiques.

Les procédés de conversion des hydrocarbures se déroulant à hautes températures, tels que par exemple le vapocraquage, la viscoréduction, le craquage catalytique et la cokéfaction, permettent une large production de composés insaturés dont la formation est favorisée à haute température : des composés acétyléniques (acétylène, propyne, vinyl- et éthyl-acétylène), dioléfiniques, tels que le propadiène-1,2, le butadiène-1,2 et 1,3, oléfiniques, tels que l'éthylène, le propylène, le n-butène-1, les n-butènes-2, l'isobutène, les pentènes, et d'autres composés dont le point d'ébullition est compris dans l'intervalle de la coupe "essence" et qui peuvent être oléfiniques ou dioléfiniques. Les composés les plus insaturés (acétyléniques et dioléfiniques) sont très instables et conduisent très facilement à des produits de poids moléculaires élevés (oligomères, gommes) par des réactions de polymérisation. Ces composés fortement insaturés devront donc être éliminés pour permettre l'utilisation des différentes coupes issues de ces procédés pour la chimie ou pour les procédés de polymérisation des oléfines. Par exemple, la coupe C4 de vapocraquage contient une forte proportion de butadiène-1,3 qui devra être éliminé avant qu'elle soit utilisée dans les unités de polymérisation des butènes. De même, les composés MéthylAcétylène (MA) et PropaDiène (PD) présents dans la coupe C3 de vapocraquage à hauteur de 3 à 4 % en poids doivent être éliminés avant d'utiliser le propylène pour la synthèse de polypropylène. Les spécifications en composés fortement insaturés pour les charges d'unités de polymérisation sont très sévères étant donné la grande sensibilité à ces composés des nouvelles classes de catalyseurs de polymérisation (métallocènes). Les spécifications sur la qualité des polymères produits imposent également une grande pureté des charges traitées.

De façon conventionnelle, le butadiène est séparé de la coupe oléfinique, par exemple par distillation extractive en présence de diméthylformamide ou de N-méthyl-pyrrolidone. La coupe oléfinique ainsi obtenue contient de l'isobutane, de l'isobutène, de butène-1, des butènes-2, du n-butane et du butadiène-1,3, ce dernier à une teneur pouvant varier entre 0,1 et 2 % en poids.

Si le butadiène n'est pas un produit valorisé, la coupe peut être directement traitée sur un catalyseur en présence d'hydrogène pour transformer le butadiène en n-butènes.

Si le butène-2 est désiré, il est nécessaire d'utiliser des procédés permettant la production importante de butène-2 et la séparation des différents composés tels que l'hydrogénation sélective du butadiène en butènes avec une forte isomérisation du butène-1 en butène-2. Le butène-2 est utilisé comme produit de base de la pétrochimie. Une telle utilisation nécessite une hydrogénation quasi totale du butadiène, dont la présence n'est tolérée qu'à des teneurs inférieures à 10 ppm poids.

Pour atteindre ces faibles teneurs en butadiène avec les catalyseurs conventionnels à base de nickel ou de palladium, une diminution de la teneur en butène-2 est observée, due à la formation de butane. Pour limiter l'hydrogénation consécutive et donc la formation de butane, les solutions proposées sont plus limitées. Comme décrit dans la littérature (voir par exemple dans "Proceedings of the DGMK Conférence", 11-13 novembre 1993, Kassel, Allemagne: "Selective Hydrogenation Catalysts and Processes : Bench to Industrial Scale" - Boitiaux J.P. et coll.), la sélectivité en hydrogénation de composés fortement insaturés (dioléfines ou composés acétyléniques) en oléfines provient d'une forte complexation du composé insaturé sur le palladium, empêchant l'accès des oléfines au catalyseur et prévenant ainsi leur transformation en paraffines. Ceci est clairement illustré dans la publication citée ci-dessus où le butyne-1 est sélectivement transformé en butène-1 sur un catalyseur à base de palladium. On note cependant que cette vitesse d'hydrogénation est relativement faible, répondant généralement à une cinétique d'ordre négatif par rapport au composé acétylénique. Lorsque tout le composé acétylénique est totalement converti, l'hydrogénation consécutive du butène-1 se déroule avec une vitesse beaucoup plus importante que celle de l'hydrogénation du composé acétylénique. Dans le cas du butadiène et pour des catalyseurs conventionnels, la vitesse

d'hydrogénation du diène est généralement proche de celle de l'oléfine lorsque les molécules ne sont pas en mélange ou hydrogénées consécutivement.

5 Ce phénomène pose un certain nombre de problèmes au niveau des unités industrielles. Tout d'abord pour atteindre les spécifications en butadiène de la coupe oléfinique, des conversions très élevées en butadiène sont nécessaires. Ceci a pour effet de baisser fortement la concentration du butadiène dans le réacteur et notamment en sortie, à des teneurs inférieures à celles correspondant à un recouvrement total de la surface des catalyseurs. Les molécules oléfiniques ont alors accès à la surface active et comme leur vitesse d'hydrogénation est du même ordre que celle du butadiène, celles-ci sont consommées. Une quantité importante de butène-2 est transformée en butane. Il est donc tout à fait intéressant de trouver un catalyseur permettant l'hydrogénation du butadiène avec une vitesse beaucoup plus élevée que celle de l'hydrogénation du butène-2, que ces composés soient hydrogénés seuls ou en mélange. L'atteinte de sélectivités élevées et de spécifications sévères en composés fortement insaturés requiert donc des catalyseurs conduisant à des rapports de constantes de vitesse d'hydrogénation du butadiène par rapport aux butènes élevée. Un autre système catalytique intéressant est constitué par un site actif permettant de limiter au maximum la vitesse d'hydrogénation du composé le moins insaturé (oléfine). 10 indépendamment de la dioléfine ou de l'acétylénique. L'intérêt d'un tel catalyseur ne se limite pas à une augmentation de la sélectivité en butène-2, mais il permet aussi un meilleur contrôle du procédé d'hydrogénation. En effet, dans le cas de problèmes mineurs de distribution locale d'hydrogène, l'utilisation d'un tel catalyseur ne conduit pas à une conversion élevée des butènes en butane et donc minimisera les problèmes de forte exothermicité liés à ces hydrogénations mal contrôlées, qui aggravent les problèmes de distribution. 20 25

D'autre part, avec les coupes C4 dont le point d'ébullition est très bas, il est possible de conserver le catalyseur dans le milieu réactionnel et de récupérer les effluents en phase gazeuse. Une injection continue du catalyseur liquide, 30 représentant quelques ppm de métal, peut être envisagée afin de maintenir une activité catalytique stable au cours du temps.

Pour apporter une solution à ce problème, il est donc intéressant de trouver un catalyseur d'hydrogénation qui permette l'hydrogénation du butadiène-1,3 en butènes et qui soit peu actif pour l'hydrogénation consécutive du butène-1 ou du butène-2 en butane. 35

Un premier objet de l'invention est donc une composition catalytique liquide permettant l'hydrogénation sélective de composés poly-insaturés en composés mono-insaturés.

5 Cette composition catalytique permet l'hydrogénation des composés dioléfiniques en composés monooléfiniques avec des vitesses 3 fois et préférentiellement 5 fois supérieures à la vitesse d'hydrogénation des composés α -oléfiniques en composés saturés. Ce catalyseur soluble comprend au moins un sel de métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII, au moins un ligand et au moins un réducteur organométallique.

10 La composition catalytique de l'invention est caractérisée :

- en ce que le métal est au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII, de préférence IB, IIB, VIB, et VIII de la classification périodique, et plus particulièrement le fer, le cobalt et le nickel, le cuivre, le chrome, le molybdène, le zinc, le palladium ou le ruthénium. Ces métaux
15 peuvent être introduits sous la forme d'halogénures, d'acétylacétonates, mais de préférence sous forme de carboxylates d'acides organiques possédant de 2 à 25 atomes de carbone. Parmi ces derniers on peut citer les acétates, les octoates, les décanoates, les naphtéates, les stéarates, les palmitates les oléates et les benzoates ;

- en ce que le réducteur est choisi parmi des dérivés organométalliques d'au moins un métal provenant du groupe formé par le lithium, le sodium, l'aluminium et même des dérivés mixtes de l'aluminium et du sodium et/ou du lithium. Ils possèdent au moins une liaison carbone-métal ou hydrogène-métal, chacune de ces liaisons correspondant à une fonction réductrice. Ces agents
20 réducteurs se présentent soit directement sous forme liquide ou sous une la forme d'un solide qu'il faut mettre en solution dans un solvant adapté. On peut citer à titre d'exemples les organoaluminiques de formule générale $AlR_y(X)_{3-y}$, où R est un groupement alkyle, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, butyle, isobutyle ou tertiairebutyle, etc. ; où X est un halogénure et $y = 1, 2$ ou 3 , les magnésiens de
25 formule MgR_2 , les aluminoxanes, le borhydruure de sodium et les hydruures alcalins variés, tels que $LiAlH_4$ et $NaAlH_4$ eux-mêmes ou leurs dérivés obtenus en substituant de 1 à 3 atomes d'hydrogène par 1, 2 ou 3 groupements alcoxy, par exemple $LiAlH_3(OR)$, $LiAlH_2(OR)_2$ et $LiAlH(OR)_3$, où R est un groupement alkyle, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, butyle, isobutyle ou tertiairebutyle ; et

35 - en ce que le ligand est choisi parmi les dérivés du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine, ou les ligands azotés.

Comme ligands choisis parmi les dérivés du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine, on peut citer à titre d'exemples les ligands du type :

YR_mX_{3-m} , YR_3 , $R_2Y - (CH_2)_n YR_2$, $Y(OR)_3$ et YOR_3 (ce dernier étant l'oxyde de phosphine, d'arsine ou de stibine correspondant)

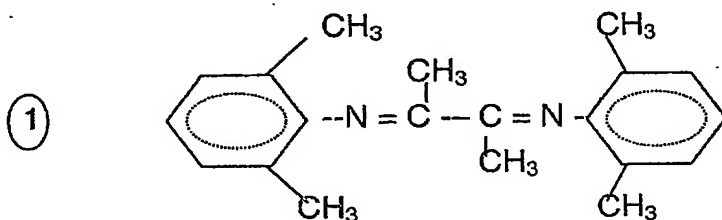
avec $Y = P, As$ ou Sb $m = 0, 1, 2$ ou 3 ; $R =$ alkyle, aryle ou aryle substitué; $X =$ halogène, et $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4 .

Parmi les ligands azotés, on peut citer à titre d'exemples les amines et polyamines, l'imidazole, les imidazoles substitués, le pyrrole et les pyrroles substitués, les pyrazoles, les dérivés amidiques, les imines ou diimines (fabriqués par exemple par réaction du glyoxal avec un dérivé de l'aniline substitué sur le noyau aromatique), enfin les dérivés pyridiniques.

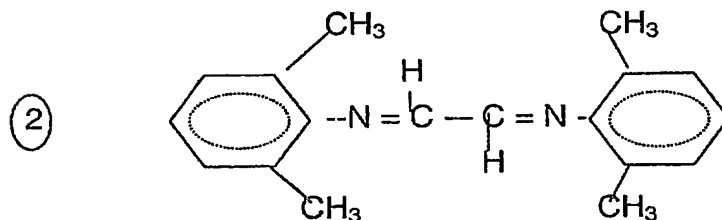
Des exemples particuliers de ligands ont pour formules générales :

$R-N=CR'-CR'=N-R$, PR_3 ou $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$,

avec $R' = H$ ou CH_3 , $n = 1, 2$ ou 3 ou 4 et $R =$ alkyle, aryle ou aryle partiellement substitué par 1, 2, 3 ou 4 groupement méthyle, éthyle, isopropyle ou méthoxy. Les formules développées suivantes illustrent certains de ces produits :

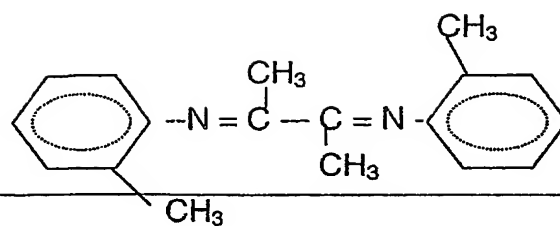


2,3 - bis(2,6-diméthyl phényl imino) butane



bis(2,6-diméthyl phényl imino) éthane

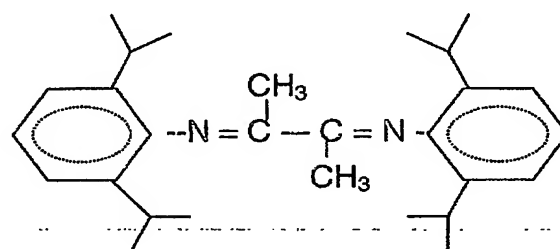
(3)



5

2,3 - bis(méthyl-2-phényl imino) butane

(4)

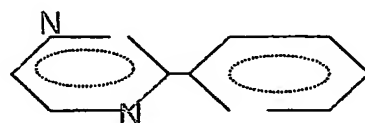


10

15

2,3-bis(2,6-diisopropyl phényl imino) butane

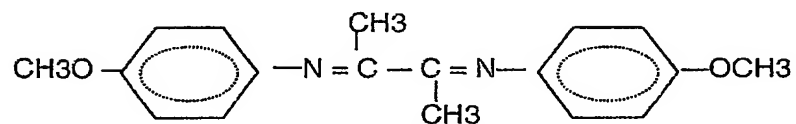
(5)



20

2,2-bipyridyle

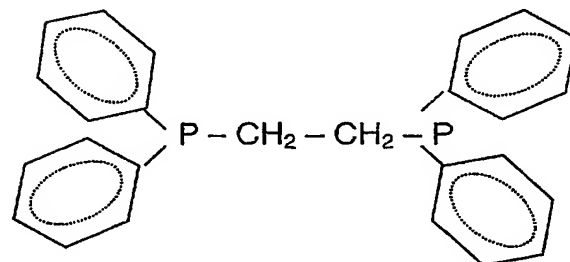
(6)



25

2,3-bis(4-méthoxy phényl imino) butane

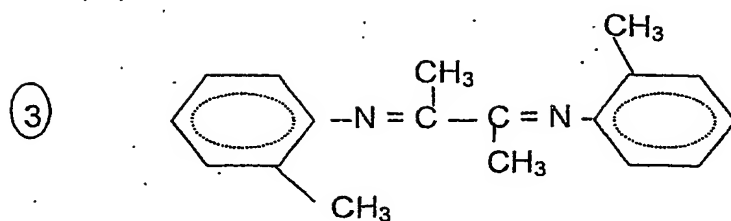
(7)



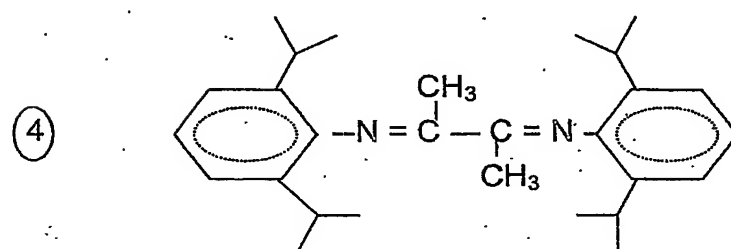
30

35

Diphényl phosphino éthane



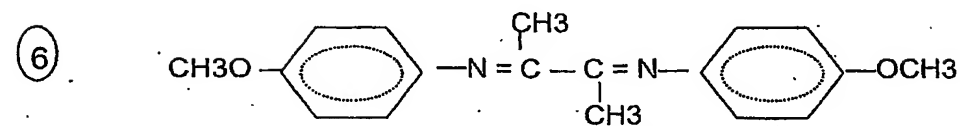
2,3 - bis(méthyl-2-phényl imino) butane



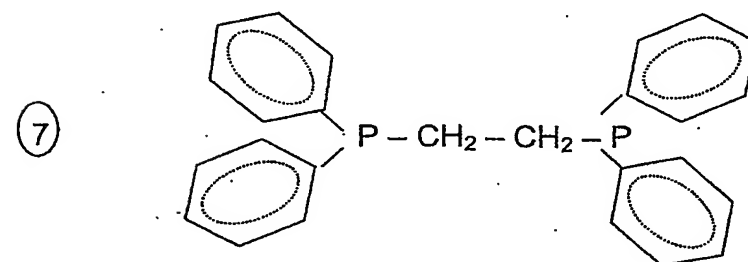
2,3-bis(2,6-diisopropyl phényl imino) butane



2,2-bipyridyle



2,3-bis(4-méthoxy phényl imino) butane



Diphényl phosphino éthane

Les ligands peuvent en outre porter une fonction telle qu'ammonium, phosphonium, acide carboxylique, amine, alcool ou sulfonate.

On peut éventuellement mettre en jeu un composé organique qui joue le rôle de solvant ; comme solvants, on peut utiliser les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les éthers, les esters, les hydrocarbures halogénés et, à faible concentration, des sulfoxydes et des amides ; la réaction peut aussi être réalisée en absence de solvant ajouté ; c'est alors le composé poly-insaturé ou mono-insaturé qui joue le rôle de solvant.

On peut adjoindre au catalyseur d'hydrogénation au moins un sel d'un autre métal de transition choisi (par exemple si le métal principal est un métal du groupe VIII) parmi les métaux des groupes IB, VB, VIB, VIIB et VII, et choisi plus particulièrement (par exemple si le métal principal est le fer) parmi Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Mn, Mo, W et V, de préférence parmi Ni, Cu, Rh et Pd. Le métal additionnel est introduit en proportion mineure par rapport au métal principal.

On peut également mettre en œuvre la réaction en utilisant les liquides ioniques comme solvants du catalyseur.

Ainsi, l'invention a également pour objet une composition catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII, au moins un ligand, au moins un réducteur et au moins un liquide ionique de formule $Q^+ A^-$, tel qu'il sera défini ci-après.

Ces solvants, qui sont constitués uniquement d'ions, présentent des propriétés physico-chimiques, en particulier leur solubilité avec les composés organiques, qui peuvent être modulées en fonction du choix de l'anion et du cation. Leur application en catalyse a fait l'objet de plusieurs revues ; la plus récente est celle de R. Sheldon, Chem. Commun. 2001, 2399. Il est ainsi possible de choisir le liquide ionique de telle façon que les produits issus de la réaction soient peu miscibles dans le liquide ionique dans lequel est dissous le catalyseur. La réaction est alors opérée en milieu biphasique. Les produits peuvent aisément être séparés du catalyseur et du solvant par simple décantation. Le catalyseur et le solvant peuvent être recyclés.

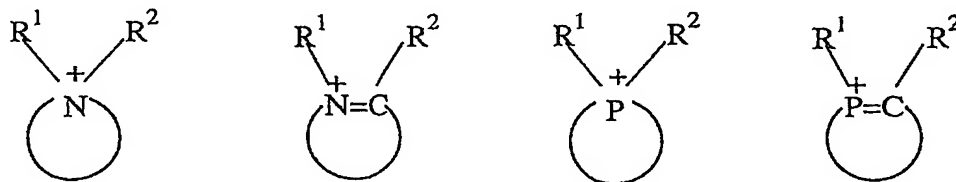
Le brevet US-A-6 040 263 de la demanderesse décrit l'utilisation de ces milieux associés à des complexes des métaux de transition des groupes 8, 9 et 10 (ou groupe VIII) pour l'hydrogénation de composés insaturés.

Il a en effet été trouvé que les complexes des métaux de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII et de préférence le fer, associés à un ligand, dans un liquide ionique de formule générale $Q^+ A^-$ étaient susceptibles d'hydrogéner les dérivés insaturés, en particulier les dioléfines avec des sélectivités et des activités améliorées. Dans ce cas, le ligand est de préférence un ligand azoté choisi par exemple parmi ceux décrits plus haut.

Le liquide ionique non-aqueux est choisi dans le groupe formé par les sels liquides qui ont pour formule générale $Q^+ A^-$ dans laquelle Q^+ représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et A^- représente tout anion susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de 90 °C et avantageusement d'au plus 85 °C, et de préférence en dessous de 50 °C. Les anions A^- préférés sont les ions chloroaluminates de type $R_x Al_y X_z^-$ ($x = 0-4$, $y = 1-3$, $z = 0-10$), nitrate, sulfate, phosphate, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates perfluoroalkylsulfonates, bis(perfluoroalkylsulfonyl)amidures, et arènesulfonates, ces derniers étant éventuellement substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles.

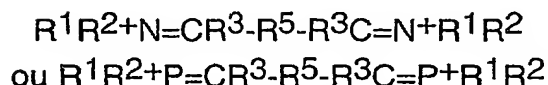
Les ammonium et/ou phosphonium quaternaires Q^+ répondent de préférence aux formules générales $NR^1R^2R^3R^4+$ et $PR^1R^2R^3R^4+$, ou aux formules générales $R^1R^2N=CR^3R^4+$ et $R^1R^2P=CR^3R^4+$ où R^1, R^2, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^4+$), de préférence un seul substituant représentant l'hydrogène, ou des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryle ou aralkyle, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Les ammonium et/ou phosphonium peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, R^1 et R^2 sont définis comme précédemment.

L'ammonium ou le phosphonium quaternaire peuvent également être un cation de formule :



5 dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène. Parmi les groupements R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, méthylène, éthylidène, phényle ou benzyle; R^5 pourra être un groupement méthylène,
10 éthylène, propylène ou phénylène.

Le cation ammonium et/ou phosphonium Q^+ est choisi de préférence dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le diéthyl-pyrazolium, le N-butyl-
15 N-méthylpyrrolidinium, le triméthylphényl-ammonium, le tétrabutylphosphonium et le tributyl-tétradécyl-phosphonium.

A titre d'exemples des sels utilisables selon l'invention on peut citer l'hexafluorophosphate de N-butyl-pyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthylpyridinium, le fluorosulfonate de pyridinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-
20 1-imidazolium, l'hexafluoro-antimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis (trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de triméthyl-phénylammonium, et le tétrafluoroborate de tétra-
25 butylphosphonium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Le rapport molaire entre le ligand et le sel de métal de transition est compris entre 0,5/1 et 10/1 et de manière préférée entre 0,5/1 et 3/1.

Si le ligand est mono-coordinant, on a intérêt à l'utiliser avec un rapport molaire ligand/sel de métal de transition de 2/1 à 3/1. Si le ligand est bi-coordinant
30 on l'utilisera plutôt avec un rapport molaire ligand/sel de métal de transition de 1/1 à 1,5/1.

Le rapport molaire entre le réducteur et le sel de métal de transition est généralement de 1/1 à 15/1, de préférence de 1,2/1 à 5/1.

Selon la présente invention, deux voies de préparation du catalyseur peuvent être considérées.

La première consiste à injecter séparément les produits dans un grignard en inox contenant le substrat à hydrogéner.

5 La seconde consiste en la préparation du mélange *ex situ*. Cette façon de procéder à l'avantage de pouvoir vérifier visuellement l'état de réduction du fer. En effet lorsqu'on injecte le TEA dans le ballon contenant le complexe fer-diimine, on constate que la solution initialement rouge devient brun foncé. Un dégagement gazeux constitué d'un mélange éthane/éthylène résulte de l'action réductrice du
10 TEA. D'autre part, on ne procède plus qu'à une seule injection par seringue dans le réacteur de catalyse. Les performances obtenues sont quasiment identiques suivant le mode opératoire utilisé.

Généralement, il est préférable d'ajouter le ligand au composé du fer en présence de dioléfine, avant d'ajouter le réducteur. On peut également isoler un
15 complexe réduit du fer de type FeHXL_2 (où L est une imine) ou FeHXL' (où L' est une diimine) et où X est un halogène, un acétylacétonate ou un carboxylate et d'y ajouter un alkylaluminium ou tout autre réducteur en présence de dioléfine.

Un autre objet de l'invention est un procédé pour l'hydrogénation des
20 composés insaturés, dans lequel les composés insaturés sont mis en contact avec une composition catalytique comprenant au moins un métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII, de préférence le fer, au moins un ligand, au moins un réducteur et éventuellement au moins un liquide ionique.

La composition catalytique, dans le cas de l'hydrogénation sélective du
25 butadiène, est ajoutée au système en quantité catalytique. Cette quantité s'exprime en ppm (parties par million) de composés métalliques dans le milieu réactionnel et est comprise entre 10 et 10 000 ppm et de préférence entre 40 et 300 ppm.

La température de réaction est comprise entre 0 et 70 °C et de préférence entre 10 et 30 °C.

30 La pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0 et 20 MPa, de préférence de 0,01 à 5 MPa et d'une façon privilégiée entre 0,5 et 1,5 MPa.

Exemple 1

Synthèse du catalyseur

Le catalyseur défini dans l'invention est obtenu après mélange des trois composés dans l'ordre suivant soit : sel métallique - ligand - réducteur et respectivement dans un rapport molaire équivalent à 1/1/3.

a) Préparation d'une solution de sel de fer dans du n-heptane à partir d'octoate de fer, qui est un liquide brun visqueux constitué d'éthyl-2 hexanoate de fer^{III} en présence d'un faible excès d'acide éthyl-2 hexanoïque et en solution dans du white spirit désaromatisé. Ce produit titre 10 % en poids de fer. On en prépare une solution dans du n heptane à une concentration égale à 0,7 g de fer/100 ml soit 12,5 mMol/100 ml.

b) Préparation de la solution de diimine (ligand). On utilise le 2,3-bis(2,6-diméthylphénylimino) butane voir formule développée n° ① dans le paragraphe décrivant les ligands. Mise en solution de cette diimine dans le n heptane à une concentration de 1,48 g/100ml soit l'équivalent de 5 mMol/100ml.

c) Préparation de la solution de l'agent réducteur.

Le triéthylaluminium ($[Al(Et)_3]$ ou TEA) est un liquide à l'état pur, très sensible à l'eau et à l'oxygène de l'air. Sa faculté d'auto-inflamabilité, au contact de l'air, disparaît lorsqu'il est en solution diluée dans un solvant inerte comme les n-paraffines.

On utilisera une solution diluée de triéthylaluminium dans l'heptane titrant 1,32 mMol/ml.

A noter que l'heptane qui est utilisé comme solvant pour la mise en solution des réactifs doit être préalablement séché et conservé sur tamis moléculaire afin de le maintenir anhydre.

Le premier test a consisté à introduire successivement, à l'aide d'une seringue, dans le Grignard faiblement agité et contenant un mélange constitué de 120 ml de n heptane et 8,4 g de butadiène-1,3 maintenu à la température de 17 °C, 2,7 ml de la solution de sel de fer, puis 6,7 ml de la solution de diimine et enfin 0,8 ml de la solution de TEA. Cette composition catalytique correspond à une concentration en fer de l'ordre de 200 ppm par rapport au milieu réactionnel.

Ensuite l'appareillage est mis sous une pression d'hydrogène de 1 MPa, et l'agitation est augmentée de façon à augmenter la solubilité de l'hydrogène dans

la phase liquide. La pression d'hydrogène est maintenue constante dans le grignard et la consommation d'hydrogène est mesurée par la baisse de pression d'hydrogène contenue dans un sas intermédiaire de volume connu.

5 Cette façon d'opérer permet d'estimer avec une certaine précision la quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour convertir tout le butadiène mis en jeu et donc de pouvoir arrêter la réaction et/ou d'effectuer des prélèvements intermédiaires pour analyse. Dans les conditions de l'essai, l'hydrogénation des 8,4 g de butadiène correspond à une rapide baisse de pression dans le sas de 3 MPa d'hydrogène. Si on laisse poursuivre l'hydrogénation, la vitesse de réaction
10 correspondant à la conversion des butènes en butane accuse une nette diminution de la consommation en hydrogène.

Dans les exemples donnés avec le butadiène, une prise d'échantillon est effectuée sur la base d'une consommation théorique de 80 % de conversion du butadiène. Dans cet exemple, on atteint cette conversion après 94 secondes de
15 réaction. Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.

Exemple 2

On opère selon le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais le catalyseur est préparé en dehors du réacteur et injecté après réduction *ex situ*. On obtient des résultats identiques d'un point de vue sélectivité. Le temps de réaction
20 pour atteindre les 80 % de conversion du butadiène présent est à majorer de 20 secondes.

Exemple 3

On opère selon le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais on introduit 2 fois moins de catalyseur soit l'équivalent de 100 ppm de fer au lieu des
25 200 ppm. A cette concentration en catalyseur on atteint les 80 % de conversion en 120 secondes. Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.

Exemple 4

On opère selon le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais on introduit l'équivalent de 80 ppm de fer au lieu des 200 ppm et 100 ppm des
30 Exemples 1 et 3. Dans cet exemple, les 80 % de conversion sont obtenus en 188 secondes. Les résultats sont consignés dans les Tableaux 1 et 5.

Tableau 1

| Temps (sec) | n-C4 (%) | Bu-2 trans (%)s | Bu-1 (%) | Bu-2 cis (%) | Butadiène (%) | Sélectivité B-2cis/ Σ butènes |
|----------------|-------------|--------------------|-------------|-----------------|------------------|---|
| 105 | 0,15 | 0,10 | 0,40 | 60,95 | 38,35 | 99,18 |
| 162 | 0,20 | 0,20 | 0,55 | 75,85 | 23,20 | 99,02 |
| 488 | 0,40 | 0,30 | 0,95 | 97,85 | 0,55 | 98,74 |

Exemple 5 : Exemple comparatif utilisant le système catalytique de l'invention sans utiliser de ligand.

Soit une concentration en sel de fer de 200 ppm comme dans l'Exemple 1
5 avec un rapport $AlEt_3/Fe$ de 3.

On obtient les 80 % de conversion en butadiène après 125 secondes et la composition du milieu réactionnel est consignée dans le Tableau 2

Tableau 2

| Temps (sec) | n-C4 (%) | Bu-2 trans (%) | Bu-1 (%) | Bu-2 cis (%) | Butadiène (%) | Sélectivité Bu-2 cis/ Σ butènes |
|----------------|-------------|-------------------|-------------|-----------------|------------------|---|
| 35 | 0,95 | 1,40 | 9,20 | 10,45 | 78,00 | 49,64 |
| 118 | 3,65 | 5,65 | 34,75 | 26,75 | 29,20 | 39,84 |
| 140 | 5,45 | 7,60 | 44,80 | 30,65 | 11,50 | 36,90 |
| 154 | 17,65 | 9,90 | 45,95 | 31,95 | 0,55 | 36,39 |

Exemple 6

10 On répète le mode opératoire de l'Exemple 1 mais on remplace le ligand [2,3-bis(2,6-diméthyl phénylimino)butane] par du [2,3 bis(2,6-diisopropyl phénylimino)butane] (voir formule développée n°④). Le temps de réaction pour atteindre la conversion de 80 % en butadiène est de 22 secondes.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 3.

Tableau 3

| Temps (sec) | n-C4 (%) | Bu-2 trans (%) | Bu-1 (%) | Bu-2 cis (%) | Butadiène (%) | Sélectivité Bu-2 cis/ Σ butènes |
|----------------|-------------|-------------------|-------------|-----------------|------------------|---|
| 15 | 0,15 | 0,05 | 0,10 | 56,60 | 43,10 | 99,70 |
| 20 | 0,15 | 0,10 | 0,15 | 71,70 | 27,90 | 99,67 |
| 30 | 0,15 | 0,10 | 0,20 | 98,20 | 1,35 | 99,71 |
| 102 | 2,50 | 3,35 | 0,60 | 93,15 | 0,40 | 95,89 |

Exemple 7 : Essai comparatif entre le catalyseur de l'invention et un catalyseur hétérogène constitué de palladium supporté sur alumine dans les mêmes conditions opératoires de l'Exemple 1.

- 5 On introduit 2 g. de catalyseur palladium/alumine à 0,3 % de Pd dans le Grignard. Dans le Tableau 6, on compare l'activité catalytique exprimée en moles de butadiène consommées/minutes/g de métal.

On compare également la sélectivité en butène-2 cis et en butène-1. Ces sélectivités sont mesurées à une conversion en butadiène de 80 %.

- 10 Les résultats sont consignés dans le Tableau 4

Tableau 4

| Exemple | Catalyseur | Activité (mol/min/g de métal) | Sélectivité* en butène-2 cis (%) | Sélectivité* en butène-1 (%) |
|---------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | Fer (200 ppm) | 4,74 | 98,50 | 1 |
| 2 | Fer (100 ppm) | 2,88 | 99,01 | 0,8 |
| 3 | Fer (80 ppm) | 2,23 | 98,60 | 1 |
| 7 | Pd/Al ₂ O ₃ | 1,98 | 20,00 | 60 |

* : sélectivités mesurées à une conversion en butadiène de 80 %.

- 15 Le catalyseur, qui est classiquement utilisé en catalyse hétérogène, ne permet pas d'obtenir directement du butène-2 cis, mais majoritairement du butène-1.

L'activité comparée exprimée en moles de butadiène converties par minutes et par gramme de métal est jusqu'à 2,4 fois plus grande avec le

catalyseur homogène à base de fer. De plus, la sélectivité en butène-2 cis est très élevée : proche de 99 %.

La particularité de ce système catalytique est justement la très faible quantité de butène-1 fabriquée et par exemple pour l'Exemple 3 la très faible quantité de n butane formée avec une quantité de butadiène restant de l'ordre de 0,5 %.

Exemple 8

Le mode opératoire est le même que dans l'Exemple 1, mais la composition du substrat à hydrogéner est différente. Il s'agit d'un mélange composé de 50 % de butadiène et 50 % de butène-1. Dans ces conditions il se forme principalement du butène-1. La sélectivité butadiène/butane est moins performante que dans les exemples utilisant du butadiène-1,3 seul dilué dans l'héptane.

Tableau 5

| Temps (sec) | n-C4 (%) | Bu-2 trans (%) | Bu-1 (%) | Bu-2 cis (%) | Butadiène (%) | Sélectivité Bu-1/ Σ butènes |
|----------------|-------------|-------------------|-------------|-----------------|------------------|---------------------------------------|
| 38 | 0,85 | 0,90 | 71,70 | 2,30 | 24,22 | 95,73 |
| 128 | 1,60 | 1,95 | 76,40 | 4,50 | 15,55 | 92,22 |
| 292 | 3,00 | 3,50 | 80,65 | 6,45 | 6,45 | 89,02 |

On remarque également que le système catalytique est peu isomérisant (très peu de butènes 2 formés). Par contre, dans ces conditions on n'explique pas pourquoi il se forme préférentiellement du butène-1 plutôt que du butène-2 cis comme dans les Exemples 1 à 5

Exemple 9

On utilise le même système catalytique que dans l'Exemple 1 mais on remplace la nature de la charge à hydrogéner par de l'hexadiène-2,4.

La température de catalyse est de 22 °C et la pression d'hydrogène est de 1 MPa.

La concentration en fer dans le milieu réactionnel est de 200 ppm et le temps de réaction pour atteindre la conversion de 80 % en butadiène est de 60 secondes.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 6.

Tableau 6

| Temps (sec) | n C6 (%) | Hex-2 tr (%) | Hex-1 (%) | Hex-2 cis (%) | Hexadiène-2,4 (%) | Sélectivité h-2 t/Σ hexènes |
|----------------|-------------|-----------------|--------------|------------------|----------------------|--------------------------------|
| 45 | 0,40 | 63,25 | 0,15 | 0,70 | 35,45 | 98,67 |
| 60 | 0,35 | 79,40 | 0,20 | 0,95 | 19,15 | 98,57 |
| 80 | 0,50 | 86,70 | 0,20 | 1,10 | 11,50 | 98,52 |
| 95 | 0,45 | 93,10 | 0,20 | 1,50 | 4,80 | 98,21 |
| 110 | 0,85 | 96,85 | 0,20 | 2,05 | 0,10 | 97,73 |

REVENDICATIONS

1. Composition de catalyseur caractérisée en ce qu'il comprend au moins un sel de métal de transition des groupes IB, IIB, VB, VIB, VIIB et VIII de la classification périodique, au moins un ligand et au moins un réducteur organométallique.

2. Composition de catalyseur selon la revendication 1 caractérisée en ce que :

- le sel de métal de transition est choisi parmi les halogénures, les acétylacétonates et les carboxylates d'acides organiques possédant de 2 à 25 atomes de carbone ;
- le réducteur est choisi parmi les dérivés organométalliques d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par le lithium, le sodium, l'aluminium ;
- le ligand est choisi parmi les dérivés du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine et les ligands azotés.

3. Composition de catalyseur selon la revendication 2 caractérisée en ce que le carboxylate est choisi parmi les acétates, les octoates, les décanoates, les naphthénates, les stéarates, les palmitates les oléates et les benzoates.

4. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le sel de métal de transition est choisi parmi les sels des métaux des groupes IB, IIB, VIB et VIII de la classification périodique.

5. Composition de catalyseur selon la revendication 4 caractérisée en ce que le sel de métal de transition est choisi parmi les sels de cuivre, de zinc, de chrome, de molybdène, de fer, de cobalt et de nickel, de ruthénium et de palladium.

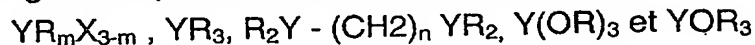
6. Composition de catalyseur selon la revendication 5 caractérisée en ce que le sel de métal de transition est choisi parmi les sels de fer.

7. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le réducteur est choisi parmi :

- les organoaluminiques de formule générale $AlR_y(X)_{3-y}$, où R est un groupement alkyle, X est un halogénure et $y = 1, 2$ ou 3 ,
- les magnésiens de formule MgR_2 , avec R défini comme ci-dessus ;
- les aluminoxanes ;
- le borhydrure de sodium ; et

- les hydrures alcalins et leurs dérivés de substitution par 1, 2 ou 3 groupements alcoxy.

8. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le ligand dérivé du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine est choisi parmi les ligands répondant aux formules générales :



avec $Y = P, As \text{ ou } Sb$, $m = 0, 1, 2 \text{ ou } 3$; $R = \text{alkyle, aryle ou aryle substitué}$; $X = \text{halogène}$, et $n = 0, 1, 2, 3 \text{ ou } 4$.

9. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le ligand azoté est choisi parmi les amines, les polyamines, l'imidazole, les imidazoles substitués, le pyrrole, les pyrroles substitués, les pyrazoles, les dérivés amidiques, les imines, les diimines et les dérivés pyridiniques.

10. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que l'on adjoint au catalyseur une proportion mineure d'au moins un sel d'un autre métal de transition choisi parmi les métaux des groupes IB, VB, VIB, VIIB et VIII.

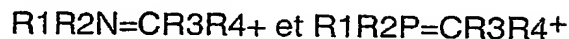
11. Composition de catalyseur selon la revendication 10 caractérisée en ce que le métal principal est le fer et le métal additionnel est choisi parmi Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Mn, Mo, W et V.

12. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle est mise en solution dans au moins un composé organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les éthers, les esters, les hydrocarbures halogénés, les sulfoxydes et les amides.

13. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle est mise en solution dans au moins un liquide ionique de formule générale $Q^+ A^-$, dans laquelle Q^+ représente un ammonium quaternaire et/ou un phosphonium quaternaire et A^- représente tout anion susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de $90^\circ C$.

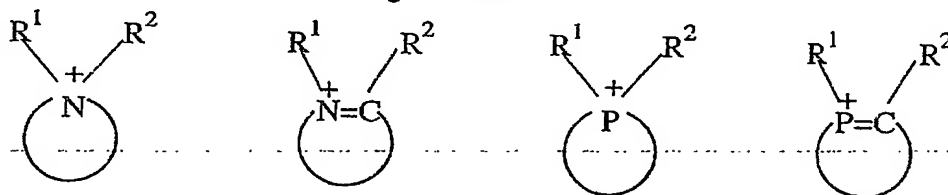
14. Composition de catalyseur selon la revendication 13 caractérisée en ce que l'ammonium et/ou le phosphonium quaternaire Q^+ répond à l'une des formules générales :

$\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4+$ et $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4+$,
ou à l'une des formules générales :



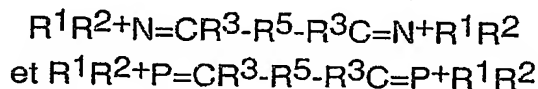
dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène, le cation NH_4^+ étant exclu pour $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4+$, ou un reste hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

15. Composition de catalyseur selon la revendication 13 caractérisée en ce que l'ammonium et/ou le phosphonium quaternaire Q^+ dérive d'un hétérocycle azoté ou phosphoré comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote ou de phosphore, répondant à l'une des formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes et R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou un reste hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

15 16. Composition de catalyseur selon la revendication 13 caractérisée en ce que l'ammonium et/ou le phosphonium quaternaire répond à l'une des formules générales :



20 dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou un reste hydrocarbyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène.

25 17. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisée en ce que le rapport molaire entre le ligand et le sel de métal de transition est compris entre 0,5/1 et 10/1.

18. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisée en ce que le ligand est mono-coordinant et le rapport molaire ligand/sel de métal de transition est de 2/1 à 3/1.

19. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisée en ce que le ligand est bi-coordinant et le rapport molaire ligand/sel de métal de transition est de 1/1 à 1,5/1.
- 5 20. Composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisée en ce que le rapport molaire entre le réducteur et le sel de métal de transition est de 1/1 à 15/1.
- 10 21. Procédé d'hydrogénation sélective du butadiène caractérisé en ce que l'on fait passer une charge contenant du butadiène au contact d'une composition de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 20, mise en jeu en une proportion de composés métalliques dans le milieu réactionnel de 10 à 10 000 ppm en poids.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

| | | |
|---|----------------------|--|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | FB/CS |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 0208160 |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) | | |
| PROCÉDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DE COMPOSES POLYINSATURES EN COMPOSES MONOINSATURES UTILISANT UN CATALYSEUR HOMOGÈNE | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : | | |
| INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : | | |
| 1 | Nom | HILLION |
| | Prénoms | Gérard |
| Adresse | Rue | 10 place du Cassan |
| | Code postal et ville | 19 15 12 10 HERBLAY, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 2 | Nom | SAVARY |
| | Prénoms | Laurent |
| Adresse | Rue | 3 rue Chantal Mauduit |
| | Code postal et ville | 17 18 14 12 10 CARRIERES SUR SEINE, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 3 | Nom | PRORIOL |
| | Prénoms | David |
| Adresse | Rue | 15 rue de Paris |
| | Code postal et ville | 17 18 15 16 10 LE PORT MARLY, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages. | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) | | |
| INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets Alfred ELMALEH Chef du Département | | |

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 0 W / 270501

| | | |
|--|----------------------|-----------------------------------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | FB/CS |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 0208160 |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE D'HYDROGENATION SELECTIVE DE COMPOSES POLYINSATURES EN COMPOSES MONOINSATURES UTILISANT UN CATALYSEUR HOMOGÈNE | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : | | |
| 1. Nom | | GAUTREAU |
| Prénoms | | Christophe |
| Adresse | Rue | 9 rue Faullain de Banville |
| | Code postal et ville | 1718131610 MONTESSON, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 2. Nom | | UZIO |
| Prénoms | | Denis |
| Adresse | Rue | 4 Square Saint Germain |
| | Code postal et ville | 1718111610 MARLY LE ROI, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 3. Nom | | OLIVIER-BOURBIGOU |
| Prénoms | | Hélène |
| Adresse | Rue | 9 Place des Impressionnistes |
| | Code postal et ville | 912151010 RUEIL-MALMAISON, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages. | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) | | |
| INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets Alfred ELMALEH Chef du Département | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.